

**SURFACE TREATMENT AGENT AND SURFACE TREATED ARTICLE
THEREWITH**

Publication number: JP2003041374 (A)

Publication date: 2003-02-13

Inventor(s): SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE; IMORI TORU

Applicant(s): NIKKO MATERIALS CO LTD

Classification:

- international: **C23C18/18; C23C18/18;** (IPC1-7): C23C18/18

- European:

Application number: JP20010231129 20010731

Priority number(s): JP20010231129 20010731

Abstract of JP 2003041374 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve stability of a surface treatment agent, which is prepared by means of previously mixing or reacting a silane coupling agent with a compound of noble metal.

SOLUTION: A method for manufacturing the surface treatment agent is characterized by adding an oxidizing agent to a previously prepared liquid by means of mixing or reacting the silane coupling agent, which contains a functional group having metal capturing ability in its one molecule, with the compound of noble metal.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41374

(P2003-41374A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 3 C 18/18

識別記号

FI

C 2 3 C 18/18

テーマコード (参考)

4K022

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願2001-231129(P2001-231129)

(22) 出願日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(71) 出願人 591007860

株式会社日鉱マテリアルズ

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 関口淳之輔

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株

式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(72) 発明者 伊森 徹

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株

式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(74) 代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄 (外4名)

Fターム (参考) 4K022 BA14 CA06 CA20 CA21 CA22

DA01

(54) 【発明の名称】 表面処理剤、およびそれを用いた表面処理物

(57) 【要約】

【課題】 シランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた表面処理剤の安定性を向上すること。

【解決手段】 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加してなる表面処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加してなる表面処理剤。

【請求項 2】 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 3】 金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基であることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 4】 貴金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 5】 酸化剤が過硫酸塩であることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 6】 pH が 2.0 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか一つに記載の表面処理剤で処理された表面処理物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無電解めっきの触媒となる貴金属を捕捉する機能とめっき基体上に固着する機能を同一分子内に併せ有するシランカップリング剤と、貴金属化合物を混合もしくは反応させた液に、酸化剤を添加することにより、液安定性を向上させた表面処理剤、およびそれを用いた表面処理物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無電解めっき法は導電性のない下地に金属被膜を形成する方法の一つであり、樹脂基板にプリント配線を形成する方法などに利用されている。この無電解めっきの前処理としては、パラジウムなどの貴金属を触媒としてあらかじめ下地に付着させておく活性化と呼ばれる方法が一般的である。これまで、 SnCl_2 の塩酸性水溶液で処理した後 PdCl_2 水溶液に浸漬処理して Pd を吸着させたり、 Sn と Pd を含んだコロイド溶液により Pd を表面に担持させる方法が使われてきた。これらの方法は毒性が高い Sn を使用することや処理工程が複雑であるなど問題が多い。そこで最近、無電解めっきの触媒である Pd などの貴金属を担持させる方法として、これらの貴金属類と錯体を形成できる官能基を有するシランカップリング剤を使った方法がいろいろと提案されている（特公昭 59-52701、特開昭 60-181294、特開昭 61-194183、特開平 3-44149 号公報）。本発明者らも、シランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させためっき前処理剤を使った方法について、いくつか提案している（特願 2000-1645、特願 2000-2

38047 号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの液には、経時変化を起こしやすく、沈殿が発生するなど液安定性が不十分であるという問題点があった。

【0004】本発明は、無電解めっきのための前処理剤のこうした問題点を改善することを技術的課題とするものである。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、前記貴金属化合物とそれを捕捉する機能を有するシランカップリング剤をあらかじめ混合もしくは反応させた液の経時変化の原因は、貴金属化合物の還元反応にあることを突きとめた。そして対策として、酸化剤を加えることにより経時変化が抑制され、液安定性が向上することを見出し本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は、（1）一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加してなる表面処理剤、（2）一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする前記（1）記載の表面処理剤、（3）金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基であることを特徴とする前記（1）記載の表面処理剤、（4）貴金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする前記（1）記載の表面処理剤、（5）酸化剤が過硫酸塩であることを特徴とする前記（1）記載の表面処理剤、（6）pH が 2.0 以下であることを特徴とする前記（1）記載の表面処理剤、（7）前記（1）～（6）のいずれか一つに記載の表面処理剤で処理された表面処理物、に関する。

30 【0007】本発明においては、前記特定のシランカップリング剤を用いることが重要である。すなわち、金属捕捉能を持つ官能基が分子内に存在することにより、めっき触媒の活性を効果的に発現する電子状態、配向を取ることが可能となり、シランカップリング剤であることにより被めっき材との密着性を発現することが可能となる。またさらに、本表面処理剤は表面、特に金属表面の濡れ性を向上させる作用も有する。

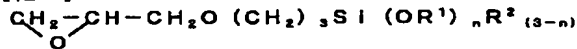
40 【0008】本発明に有用な金属捕捉能を持つ官能基としては、これらに制限されるものではないが、アミノ基、カルボキシル基、アゾール基、水酸基、メルカプト基などが挙げられる。これらの中でもアゾール基が好ましい。アゾール基としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、ベンダゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙

げられる。中でもイミダゾール基が特に好ましい。また、前記シランカップリング剤とは、前記貴金属イオン捕捉基の他に、 $-SiX_1X_2X_3$ 基を有する化合物であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めつき物への固定が可能な官能基であれば良い。 X_1 、 X_2 、 X_3 は同一でもまた異なっているても良い。

【0009】このようなシランカップリング剤自体は公知である。例えば、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応で得られたシランカップリング剤を例示することができる（特開平6-256358号公報）。また、このような含窒素複素環式アゾール化合物と反応させるエポキシ基含有シラン化合物としては、

【0010】

【化1】



【0011】（式中、 R^1 、 R^2 は水素又は炭素数が1～3のアルキル基、 n は1～3の整数）で示されるエポキシシランカップリング剤が好ましい。前記アゾール化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、特開平6-256358号公報に示されている条件で行うことができる。例えば、80～200℃でアゾール化合物1モルに対して0.1～10モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して5分～2時間反応させる。その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサンメタノール、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。本発明に使用する金属捕捉能を有するシランカップリング剤のその他の例として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0012】また、前記貴金属化合物としては、無電解めつき液から銅やニッケルなどを析出させる際に触媒効果を示すパラジウム、銀、白金、金などの塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩などのアンミン錯体などが挙げられるが、特にパラジウム化合物、中でも塩化パラジウムが好ましい。貴金属化合物は水溶液として用いることが好ましく、処理する溶液中の濃度は5～300mg/Lが好ましい。

【0013】無電解めつきする下地を前記したような一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液で表面処理する場合、この液は適当な溶媒、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール、アセトン、トルエン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどやこれらを混合

した溶液などに溶解させた溶液で利用できる。水を使用する場合、特に被めつき面及びめつき条件により溶液のpHを最適化する必要がある。布状や板状の下地に対しては、浸漬処理や刷毛塗り等で表面コートした後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、これに限定されるものではなく表面に均一にシランカップリング剤を付着させる方法であればよい。

【0014】また、粉体に対しては、浸漬処理後溶媒を揮発させて強制的に溶液中に含まれるシランカップリング剤を下地表面に付着させる方法の他にこのシランカップリング剤の均一成膜性により浸漬処理状態で下地表面に吸着が可能であることから、処理後溶媒をろ過分離して湿った粉体を乾燥させる方法も可能である。付着状態によっては水洗のみで、乾燥工程を省略できる場合もある。

【0015】処理する溶液中の一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の濃度はこれに限ったものではないが、0.001～10重量%が使いやすい。0.001重量%未満の場合、基材の表面に付着する化合物量が低くなりやすく、効果が得にくい。また、10重量%を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、粉末の凝集を起こしやすくなる。

【0016】本発明においては、一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加することにより、触媒効果を示す貴金属の還元反応による経時変化が抑制され、液の安定性が向上する。本発明に使用する酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素などの過氧化物、塩化第二鉄、塩化第二銅、硝酸などがよい。その中でも過硫酸塩が特に好ましい。添加する酸化剤の濃度は、0.01～100g/Lが好ましい。0.01g/Lより少ない場合は酸化剤の効果が十分に発揮されず、また100g/Lより多い場合は被めつき基板に酸化剤による悪影響を及ぼす恐れがある。一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加することで液の安定性は向上するが、併せてpHを下げることにによりさらに向上する。特にpH2.0以下にすることにより、液の安定性は向上する。またpH1.5以下にすることにより、液の安定性は大幅に向上する。

【0017】表面処理後に使用した溶剤を揮発させるにはこの溶媒の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分である。溶剤として水を用いた場合は乾燥工程を省略し、表面処理後水洗するだけでめつきを行うことも可能である。ただしこの際、触媒をめつき液中に持ち込まないようにするため、水洗を十分に行う必要がある。

【0018】前処理をする温度は室温で十分であるが、被めつき物によっては加熱することが有効な場合もあ

る。当然のことながら、めっき前処理を行う前に被めっき面の洗浄を行っても良い。特に密着性を要求される場合は、従来のクロム酸などによるエッチング処理を用いても良い。めっきを行う場合に、還元剤を含む溶液で処理することが有効である場合もある。特に銅めっきの場合は、還元剤としてジメチルアミン-ボラン溶液、次亜リン酸ナトリウム溶液などで処理すると良い。また、無電解めっきを最初に行って金属薄膜を形成させ、導電性のない下地にある程度の導電性を持たせた後、電気めっきや卑なる金属との置換めっきを行うことも可能である。本発明により、無電解めっきで銅、ニッケル、コバルト、スズ、金などの金属をめっきすることができる。

【0019】また、本発明の表面処理剤は、めっき前処理の他、表面の濡れ性を向上させることも可能である。このような効果のある液体としては、極性が高い液体であり、特に水に対する濡れ性を大きく向上させることが*

表 1

	過硫酸ナトリウム (g/L)	pH	沈殿発生までの日数
実施例 1	0.1	1.0	沈殿発生無し
実施例 2	0.1	1.5	沈殿発生無し
実施例 3	1.0	2.0	12 日
実施例 4	0.4	2.0	6 日
実施例 5	1.0	2.5	2 日
実施例 6	3.0	3.0	2 日
比較例 1	0	2.0	1 日
比較例 2	0	2.5	1 日
比較例 3	0	3.0	1 日

【0022】実施例 1、2 に示すように、pH 1.5 以下で過硫酸ナトリウムを添加した系では 30 日の室温放置でいずれも沈殿発生はなかった。また実施例 3、4 に示すように、pH 2.0 では過硫酸ナトリウム濃度が高いほど沈殿発生までの日数が長くなり、酸化剤が液安定性の向上に効果を示すことがわかる。それに対し、比較例 1 に示すように、過硫酸ナトリウムが無添加の系では pH 2.0 でも 1 日で沈殿が発生した。また実施例 5、6 に示すように、過硫酸ナトリウムを多めに添加することで pH が 2.0 がより高い場合でもわずかではあるが液安定性が向上する。表 1 を見ると、過硫酸ナトリウムの添加量が増すほど、また pH が低いほど、経時変化の抑制効果が高い傾向が見られる。また、表 1 の試験後にこれらの液を用いて電解銅箔（厚さ 20 μm）上に無電解ニッケルめっきを行った。処理は、5%希硫酸洗浄（1 分間）、水洗、触媒液浸漬（25℃、1 分間）、水洗、無電解ニッケルめっきの順番で行った。無電解ニッケルめっきの条件は下記の通り。無電解ニッケルめっきはいずれの液でも問題なく行うことができた。

【0023】硫酸ニッケル：20 g/L

EDTA：10 g/L

硫酸アンモニウム：40 g/L

* できる。濡れ性を向上させる基材として、銅やニッケルなどに大きな効果を発現する。そして、金属表面の濡れ性が向上すると、そこにはんだや樹脂等を塗布する際、塗布性や密着性を向上することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】実施例 1～6、比較例 1～3
イミダゾールと γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を 40 mg/L、塩化パラジウムを 40 mg/L 含んだ水溶液に、様々な量の過硫酸ナトリウムを添加し、また pH を変化させた液の安定性を、室温放置（最長 30 日）したときの経時変化を観察することにより調べた。実施例及び比較例を表 1 にまとめた。

【0021】

【表 1】

次亜リン酸ナトリウム：20 g/L

pH：9.0

浴温：30℃

めっき時間：1 分間

【0024】実施例 7

イミダゾールと γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル生成物であるカップリング剤を 40 mg/L、塩化パラジウムを 40 mg/L、過硫酸ナトリウムを 1.0 g/L を添加した水溶液に、ニッケルが 1 μm めっきされた銅板を室温で 1 分間浸漬した。水洗後、水に対する濡れ性を観察した。表面は部分的に変色したものの、図 1 に示すようにニッケルめっき銅板の濡れ性は大きく向上し、水のハジキは観察されなかった。

【0025】比較例 4

ニッケルが 1 μm めっきされた銅板を未処理のまま使い、水に対する濡れ性を観察した。図 2 に示すようにニッケルめっき銅板の濡れ性は悪く、水のハジキが観察された。

【0026】

【発明の効果】シランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた表面処理剤は、触媒効果を示す貴金属の還元反応による経時変化が起こり、

沈殿が発生するなど液安定性に問題があった。本発明では、この表面処理剤に酸化剤を添加することで貴金属の還元反応を抑制し、その結果液安定性が向上した。また、本発明の表面処理剤により、金属表面の濡れ性を向上することができる。

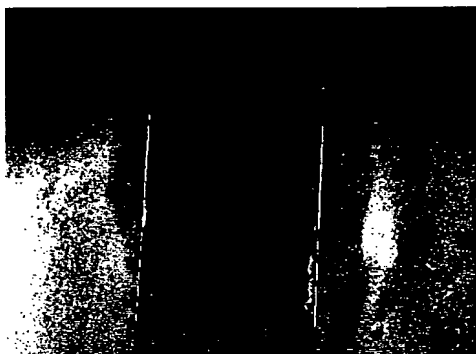
*

* 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 7 に示す表面処理剤で処理された表面の濡れ性を説明する写真。

【図 2】 同上、比較例 4 の写真。

【図 1】



【図 2】

